Die Bildung und Dissoziation von SiC

(Bildungswärme und Dissoziationsdruck von SiC und Dampfdruck von Si)

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung
der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Paul Grieger
aus Schildberg (Prov. Posen)

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1933

Referent: Prof. Dr. Dr. Ing. e. h. Otto Ruff
Korreferent: Prof. Dr. Simon

1 9 3 3

Leopold Voss in Leipzig

Meinem Vater widme ich diese Arbeit

Mein Dank für die Anregung zu ihrer Ausführung gebührt meinem Lehrer in der Chemie, Prof. Dr. Dr.-Ing. Otto Ruff

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 197/34

Bildungswärme des Siliciumcarbids

Die Bildungswärme des Siliciumcarbids hat W. G. Mixter[1]) zu ~ 2 Kal gefunden, als er $Si_{Krist.}$, $C_{Graph.}$ und SiC, jedes für sich, mit Natriumsuperoxyd verbrannte. O. Ruff und M. Konschak[2]) haben die Dissoziationsdrucke des SiC zwischen 2400° und 2720° C und die Dampfdrucke des Si zwischen 1890° und 2000° C gemessen und aus diesen Werten die Bildungswärme des SiC zu ~ 25 Kal berechnet. E. Baur und R. Brunner[3]) haben die Kohlenoxydgleichgewichtsdrucke von SiO_2 und Graphit und SiO_2–SiC-Mischungen ermittelt; ihre Rechnung mit diesen ergab 36,4 Kal. Die Widersprüche haben uns veranlaßt, Mixter's und unsere Messungen und Berechnungen nachzuprüfen. Wir berichten zunächst über eine Neubestimmung der Bildungswärme des SiC nach dem von Mixter gebrauchten Verfahren; dessen Mängel und Fehlerquellen haben wir nach Möglichkeit berücksichtigt.

Die Verbrennung der drei Stoffe: Si, C und SiC mit Na_2O_2 vollzieht sich nach den Gleichungen:

$$2\,Na_2O_2 + Si = Na_2SiO_3 + Na_2O; \quad 2\,Na_2O_2 + C = Na_2CO_3 + Na_2O;$$
$$4\,Na_2O_2 + SiC = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2\,Na_2O.$$

Sie verläuft am sichersten vollständig in einer Atmosphäre von Sauerstoff. In einer solchen wird aber das gebildete Na_2O bei der Reaktionstemperatur zum Teil in Na_2O_2 zurückverwandelt. Der Vorgang geht nach der Gleichung: $Na_2O + {}^1/_2\,O_2 = Na_2O_2 + 19{,}1$ Kal, also unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich. Mixter hat auf diese Reaktion keine Rücksicht genommen und auch wir waren von deren Umfang überrascht.

---

[1]) G. W. Mixter, Am. Journ. Science **24** (1907), 130.
[2]) O. Ruff u. M. Konschak, Z. Elektrochem. **32** (1926), 517.
[3]) R. Brunner, Z. Elektrochem. **38** (1932), 55.

Eine andere Fehlerquelle haben wir bei der Bestimmung des in der Bombe unverbrannt gebliebenen Si gefunden. Wird die Superoxydschmelze, wie es MIXTER getan hat, nach der Verbrennung mit Wasser ausgelaugt, so bildet sich NaOH, das mit unverbrannt gebliebenem Si unter Wasserstoffentwicklung reagiert. Der Si-Rückstand wird zu klein gefunden.

Schließlich geht bei der Verbrennung des C und SiC, auch bei erheblichem Überschuß von Na_2O_2 ein kleiner Teil des gebildeten CO_2 in den Gasraum der Bombe, entzieht sich also der Verbindung mit Na_2O. Da die Bindung nach der Gleichung: $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3 +$ 75,05 Kal mit einer erheblichen Wärmeentwicklung verbunden ist, machen sich auch schon kleine CO_2-Mengen im Gasraum im Endergebnis bemerkbar.

Wir haben die Fehler durch sorgsame Bestimmung der angewandten und zurückerhaltenen Mengen Na_2O_2, der CO_2-Menge im Gasraum und durch Maßnahmen, die ein restloses Verbrennen des Si sicherten, ausgeschaltet.

So haben wir als Bildungswärme für SiC aus kristallisiertem Si und α-Graphit + 26,7 ± 2,1 Kal gefunden gegenüber den ~ 2 Kal MIXTER's in guter Übereinstimmung mit dem früher von RUFF und KONSCHAK berechneten Wert von ~ 25 Kal.

Experimentelles

Als Silicium verwandten wir von der Firma Merck bezogenes, fein kristallines Material, das mit Salpeter- und Flußsäure unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln gereinigt worden ist, nachdem es im Achatmörser ohne große Kraft zu einem feinen Pulver zerrieben und durch feinste Müllergase gesiebt worden war. Das Flottieren des Si-Pulvers haben wir durch einen Zusatz von Brennspiritus zu den Waschwässern verhindert.

Das Siliciumcarbid stellten wir uns selbst dar, indem wir metallisches Silicium und ungeglühten „Velvetex", eine für Karburierungszwecke gut geeignete Kohle des Handels, in ausprobiertem Verhältnis mischten (wegen des Kohlenwasserstoffgehaltes im Velvetex 2% Velvetex mehr als theoretisch berechnet) und im Argonstrom bei 760 mm Druck und 1800° C 30 Minuten lang glühten. Das Endprodukt war dicht gesintert, vom Rand aus bis zum Kern gleichmäßig grüngrau gefärbt und fein kristallin. Es ließ sich im Diamantmörser ohne große Mühe zu einem feinen Pulver zerdrücken, und wurde vor der Verwendung gebeutelt und mit Flußsäure gewaschen.

Die Analyse wurde nach den Angaben der früheren Arbeit durchgeführt.[1]) Das Carbid hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II	theoretisch
Si	68,72%	68,70%	70,22%
C	30,26	30,31	29,77
Fe	0,33	0,31	0
Al_2O_3	0,29	0,30	0
CaO	0,25	0,29	0

Der Mehrgehalt an Kohlenstoff ist bei den Berechnungen berücksichtigt worden. Er hat sich durch Ausglühen nicht entfernen lassen.

Das Natriumsuperoxyd hatte einen Gehalt von 91,63% Na_2O_2. Eine genau abgewogene, gegen Feuchtigkeitsaufnahme während des Wägens geschützte Menge des Oxydes wurde in einer Apparatur, die eine genaue Messung der entwickelten Sauerstoffmenge gestattete, mit Wasser unter Zugabe einer geringen Menge Platinasbest zersetzt. Wenn nach Zugabe des Wassers das erste Aufschäumen aufhörte, wurde 5 Minuten lang gekocht.

Verbrennungen: 0,5 g geglühter Velvetex wurden mit 7,5 g Natriumsuperoxyd in einen Silbertiegel eingewogen, der dann in eine V2A-Stahlbombe eingesetzt wurde. Zwecks schneller Ableitung der entwickelten Wärme hing der Tiegel mit geringer Tauchtiefe in Quecksilber, das sich in der Bombe befand. Zur Vermeidung einer Amalgamation war der Tiegel außen galvanisch vernickelt. Nach dem Verschluß wurde die Bombe mit 30 Atm. O_2 gefüllt. Gezündet wurde mittels eines Eisendrahtes, durch den ein elektrischer Strom von 4 Volt und max. 10 Amp. geschickt wurde. Die Verbrennung verlief sehr stürmisch; um ein Herausspritzen des Rückstandes zu verhindern, war der Tiegel mit einem Deckel verschlossen. Trotzdem konnte die Bildung eines leichten Beschlages an den Bombenwänden, bestehend aus Natriumoxyd und metallischem Quecksilber, nicht vermieden werden. In dem Wandbeschlag war kein Na_2O_2 festzustellen. Er konnte bei der Rückstandsbestimmung also vernachlässigt werden.

Beim Öffnen wurde das entweichende Gas zur Ermittlung seines CO_2-Gehaltes durch einen Kaliapparat getrieben, dessen Gewichtszunahme die CO_2-Menge anzeigte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung zur Erfassung etwa unverbrannt gebliebenen Kohlenstoffes durch einen Neubauertiegel filtriert, die im Tiegel zurückgebliebene Kohle sorgfältig ausgewaschen und gewogen.

Zahlen siehe die folgende Tabelle:

[1]) O. Ruff u. M. Konschak, l. c.

a	b	c	d	e	f	g	h	i
Stoff	Menge	Menge Na_2O_2	Menge zugesetzter C	Menge des restlichen C aus SiC	Gewicht des Fe-Drahtes	Temperaturerhöhung	Wasserwert	Wärmemenge
	g	g	g	g	g	° C	Kal/° C	Kal
C	0,4783	7,5001	0	0	0,0071	2,441	2,5483	6,2204
C	0,5964	7,5006	0	0	0,0085	3,010	2,5286	7,611
C	0,5939	7,4957	0	0	0,0083	3,122	2,4880	7,7675
Si	0,4098	7,4982	0,1279	0	0,0080	2,113	2,5332	5,3526
Si	0,4135	7,5004	0,1296	0	0,0086	2,133	2,4981	5,3290
SiC	0,2662	3,7606	0,0787	0,0040	0,0082	1,510	2,4120	3,6421
SiC	0,2663	3,7589	0,0721	0,0024	0,0075	1,464	2,5083	3,6722
SiC	0,2721	3,7710	0,0853	0,0025	0,0091	1,531	2,4885	3,8088

Silicium mußte, wenn die Verbrennung vollständig werden sollte, mit einem Zusatz von geglühtem Velvetex (ungefähr 30% des Si-Gewichtes) verbrannt werden. Der Einsatz wurde, um eine Überhitzung der Tiegelwand zu vermeiden und trotzdem völlige Verbrennung herbeizuführen, wie folgt gemacht: 4 g Na_2O_2 wurden in den Silbertiegel eingewogen, am Boden und an den Wänden derart festgedrückt, daß im Innern die Reaktionsmischung von z. B. 0,4 g Si, 3,5 g Na_2O_2 und 0,12 g C Platz hatte. Ohne diese Maßnahmen hatten wir stets einen Rückstand von unverbranntem Si oder C.

Auch das Carbid wurde mit einem Zusatz von Kohlenstoff, im übrigen jedoch ebenso wie die Kohle verbrannt. Das Mischungsverhältnis war: 0,062 g C auf 0,335 g SiC und 3,75 g Na_2O_2. Der unverbrannte Rückstand wurde wie beim Kohlenversuch durch Abfiltrieren bestimmt und SiC- wie C-Gehalt des Rückstandes durch Verbrennen des C bei mäßiger Glut bis zur Gewichtskonstanz gravimetrisch ermittelt. Der Kohlenstoffgehalt des Carbides ist in der Zahlentabelle in Spalte e berücksichtigt worden.

Die Zahlen der Reihe r gestatten die Berechnung der Bildungswärme des SiC ohne weiteres; denn sie enthalten die Verbindungswärme von Na_2O und SiO_2 bzw. CO_2, evtl. auch die Lösungswärme von Na_2CO_3 und Na_2SiO_3 in überschüssigem Na_2O_2 in gleicher Weise. Die Summe der Verbrennungswärmen von kristallisiertem Silicium und geglühtem Velvetex der Reihe r, vermindert um die von Siliciumcarbid, ergibt als Bildungswärme des SiC 29,5 Kal. Der geglühte Velvetexkohlenstoff gab bei gesonderten Verbrennungen in der mit

k	l	m	n	o	p	q	r	s
Verbrennungswärme des Fe	Zündwärme	Rückgebildetes Na_2O_2	Bildungswärme dazu	Menge CO_2 im Gasraum	Bindungswärme zu Na_2CO_3	Verbrennungswärme korrigiert	Verbrennungswärme für 1 g Atom C bzw. Si 1 g Molekül SiC	Mittelwert
Kal	Kal	g	Kal	g	Kal	Kal	Kal	Kal
0,0224	0,0258	1,3645	0,3341	0,0065	0,0115	5,8243	146,123	
0,0247	0,0383	1,5914	0,3897	0,0123	0,0218	7,1801	144,463	
0,0286	0,0345	2,2123	0,5415	0,0198	0,0351	7,1980	145,440	145,34
0,0275	0,0172	0,0008	0,0002	0,0235	0,0401	3,7991	260,135	
0,0296	0,0183	0,1131	0,0277	0,0880	0,1501	3,8021	258,570	259,35
0,0282	0,0535	0,4125	0,1010	0,0229	0,0391	2,4968	375,733	
0,0258	0,0688	0,9017	0,2208	0,0225	0,0383	2,4928	374,990	
0,0313	0,0287	0,6687	0,1638	0,0210	0,0358	2,5453	374,733	375,15

30 Atm. O_2 beschickten Bombe 96,85 Kal, d. h. 2,87 Kal mehr als α-Graphit. Somit finden wir für die Bildungswärme des SiC aus Si und α-Graphit 29,54 — 2,87 = 26,67 Kal bzw. abgerundet 26,7 Kal.

Die Fehlergröße beträgt beim C ± 0,7 Kal
Si ± 0,8 „
SiC ± 0,6 „
insgesamt ± 2,1 Kal

Zusammenfassung

Die Fehlerquellen der Mixter'schen Bestimmung der Bildungswärme des SiC werden nachgewiesen; wenn sie vermieden werden, findet man als Bildungswärme des SiC aus α-Graphit und kristallisiertem Silicium anstatt ~ 2 Kal : 26,7 ± 2,1 Kal.

Die Dissoziation des Siliciumcarbides

(Dampfdrucke über SiC_f und Si_{fl}) [1])

Die wie vorstehend beschrieben ermittelte Wärmetönung der Reaktion: $Si_f + C_f = SiC_f + 26{,}7 \pm 2{,}1$ Cal gestattet eine Berechnung der Partialdrucke für Si_g über SiC_f nach der NERNST'schen Gleichung:

$$\log p = -\frac{W}{4{,}571 \cdot T} + 2{,}51 \log T + \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{p_C}\, dT - \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{p_{SiC}}\, dT + J,$$

solange SiC_f Bodenkörper ist. Das Ergebnis dieser Berechnung in Form von $\log p_{Si}$ zeigt die Kurve c in Fig. 2. Eine der notwendigen Voraussetzungen für die Berechnungen ist die Kenntnis der Verdampfungswärme des Si bei 0^0 abs., welche sich aus den Dampfdrucken des Si ableiten läßt. Der Ermittlung der Dampfdrucke des Si ist der 1. Teil der folgenden Arbeit gewidmet. Der 2. Teil bringt die Rechnungen selber und deren Ergebnis. Die Berechnungen machen wegen der außerordentlich hohen Temperaturen, bei welchen die SiC-Reaktion umkehrbar verläuft, weitgehende Extrapolationen hinsichtlich der spezifischen Wärmen von Si_f, Si_g und SiC_f nötig, so daß man über deren Wert streiten könnte. Ihr Wert ist aber dann erwiesen, wenn die Drucke auch direkt gemessen werden können; denn ein Vergleich der berechneten und der direkt bestimmten Werte ermöglicht ein Werturteil über derartige Extrapolationen bis in das Gebiet höchster Temperaturen.

Die direkte Messung der Drucke des SiC ist von O. RUFF und M. KONSCHAK[2]) bereits vor 7 Jahren durchgeführt und zur Berechnung der Wärmetönung der eingangs erwähnten Reaktionen benutzt worden. Der damals gefundene Wert — 25 Cal — stimmt mit dem obenerwähnten — $26{,}7 \pm 2{,}1$ Cal — soweit überein, daß man den

[1]) Mit den Indizes f, fl, und g bezeichnen wir den festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand.

[2]) O. RUFF und M. KONSCHAK, Z. Elektrochem. **32** (1926), 517.

Beweis für die Zuverlässigkeit derartig weitgehender Extrapolationen bereits für erbracht halten könnte. Dies ist aber nur bedingt richtig, da das früher benutzte Verfahren zur Messung der Partialdrucke des Si_g über SiC_f verschiedene Mängel enthielt hinsichtlich der Temperaturmessung und der Ermittlung der Si-Drucke aus den beim Verdampfen des Si verbliebenen Graphitmengen. Auch lagen der Zeichnung der Dampfdruckkurve des SiC_f ziemlich starkstreuende Versuchszahlen zugrunde. Die Messungen mußten verbessert und ergänzt werden.

Die neuen Messungen des Druckes über SiC_f schildern wir nachstehend im 3. Teil, ebenso auch die Berechnung der Bildungswärme des SiC_f. Derselbe Teil enthält auch die Unterlagen für die Berechnung der Partialdrucke des Si_g über SiC_f und diese selbst. In Fig. 2, Kurve *a* sind die Logarithmen der neu gemessenen Drucke des Dampfes über SiC_f abhängig von $1/T$ vereint.

Berechnet man nach den neuen Werten die Wärmetönung der Reaktion: $Si_f + C_f = SiC_f$, so findet man 24,9 Cal, erhält also ein dem früheren sehr ähnliches Ergebnis, obgleich die neuen Werte zu einer Änderung der Richtung der logarithmischen Kurve sowohl für den Gesamtdruck über dem SiC als auch für den Partialdruck des Si gezwungen haben. Auch die logarithmische Kurve für die Partialdrucke des Si_g über SiC_f (Kurve *b* in Fig. 2) liegt der aus der Bildungswärme $26{,}7 \pm 2{,}1$ Cal berechneten Kurve (Kurve *c* in Fig. 2) erstaunlich nahe.

Teil I

Ermittlung der Dampfdrucke des Si

O. Ruff und M. Konschak[1]) haben die Dampfdruckkurve des Si mit Hilfe der Ruff'schen Federwaagenmethode im Kohlerohrwiderstandsofen bestimmt. Dieses Verfahren ist inzwischen weiter entwickelt worden. Für die in vorliegender Arbeit unternommene Neubestimmung der Dampfdruckkurve wurden sämtliche Verbesserungen angewendet[2]). Zur Ermittlung der Siedetemperaturen benutzten wir die Kurven, welche die verdampfte Menge und die Verdampfungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit darstellen. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Zufuhr des Spülgases geschenkt. Eine richtige Dosierung der Gasmenge trug wesentlich zum Gelingen der Versuche bei.

---

[1]) O. Ruff und M. Konschak, Z. Elektrochem. **32** (1926), 517.

[2]) J. Fischer, Z. anorg. u. allg. Chem. im Druck.

Bei größeren Drucken (von 150 mm an) wurde unter Ausschaltung des bei Ruff-Bergdahl[1]) beschriebenen Druckreglers ein nach dem Prinzip des von Feher[2]) beschriebenen Apparates gebauter Regler eingeschaltet der zufriedenstellend arbeitete.

Die Temperaturen wurden mit einem Hohlborn-Kurlbaum-Pyrometer gemessen, dessen Skala wie üblich geeicht wurde[3]). Wir führten auch eine Messung zur Feststellung der Differenzen zwischen abgelesener und schwarzer Temperatur durch. In einen wie ein Tiegel geformten Kohleklotz wurde ein 8 mm tiefes Loch mit 1,5 mm lichter Weite gebohrt, dieser Klotz an Stelle eines Tiegels in den Ofen gehängt und wie ein solcher erhitzt. Vor jeder Messung wurde der Strom 2 Minuten konstant gehalten, dann wurde abwechselnd die Temperatur des Loches und der Außenwand in der Nähe des Loches gemessen; die Werte wurden in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Temperatur der Außenwand			Temperatur im Loch	Differenz zwischen Mittelwert und Lochtemperatur
vor der Messung	nach im Loch	Mittelwert daraus		
1200	1210	1205	1210	5
1300	1305	1304	1311	7
1400	1396	1398	1407	9
1500	1512	1506	1517	11
1600	1602	1601	1614	13
1700	1700	1700	1715	15
1800	1810	1805	1823	18
1900	1910	1905	1925	20
2000	2008	2004	2025	21
2100	2098	2099	2123	24
2200	2200	2200	2226	26
2300	2304	2302	2330	28
2400	2412	2406	2435	29
2500	2508	2504	2535	31
2600	2610	2605	2638	33

Die Differenzen sind der gemessenen Temperatur zuzuzählen

In einer anderen Versuchsreihe, die zugleich mit der vorliegenden ausgeführt wurde, konnte festgestellt werden, daß die Wärmeleitfähigkeit des Tiegelmaterials geringer ist, als sonst angenommen wurde, und zu berücksichtigen ist. Wir arbeiteten deshalb mit Tiegeln verschiedener Wandstärke und extrapolierten den jeweiligen Wert auf Wandstärke 0 mm.

[1]) O. Ruff u. B. Bergdahl, Z. anorg. u. allg. Chem. **106** (1919), 76.
[2]) F. Feher, Z. Elektrochem. **38** (1932), 53.
[3]) O. Ruff u. M. Konschak, l. c.

Für die Versuche wurden in erster Linie Tiegel aus SiC verwendet, und zwar für die Versuche mit Si Doppelkegeltiegel, da wir feststellten, daß beim Arbeiten in Zylindertiegeln keine exakten Werte zu erhalten sind. In Zylindertiegeln liegt der Metallregulus auf dem Boden des Tiegels, dessen Temperatur nicht gemessen werden kann. Die Temperatur des Bodens liegt aber wegen der großen Wärmeverluste nach unten unter der der Wand, an der die Temperatur des Versuches gemessen wird. Im Doppelkegeltiegel liegt die Schmelze an den schrägen Gefäßwänden, die durch das ziemlich gleichmäßig heizende Rohr an allen Stellen dieselbe Temperatur haben. Sollten Temperaturunterschiede auftreten, so sind sie leicht zu messen im Gegensatz zu den Verhältnissen am Boden eines Zylindertiegels, die nicht zu erfassen sind. Die Tiegel aus SiC stellten wir durch Erhitzen von Graphittiegeln in Si-Dampf her. Dazu wurde in einem größeren Kohlegefäß ein zu silizierender Tiegel in ein Gemisch von 3 Teilen SiC und 1 Teil Si-Pulver eingebettet, das Gefäß möglichst dicht verschlossen und im Kohlerohrofen bei 1800° C während 5 Minuten geglüht.

Ein Herauskriechen der Schmelzen aus dem Siedegefäß konnten wir nicht beobachten.

Das Auswerten der in den Versuchen aufgenommenen Kurven, der Gewicht–Zeit- und der Geschwindigkeit–Zeit-Kurven war schwierig, da sich im Verlauf des Versuches mit Si noch mehr Vorgänge im Tiegelaggregat zu überlagern scheinen als bei Verdampfungsversuchen mit einfacher zugänglichen Metallen. Ist schon bei diesen, die mit dem Tiegelmaterial nicht reagieren und bei denen die Tiegel gewichtskonstant bleiben, das Auswertungsverfahren umstritten, so noch vielmehr bei den Versuchen, bei denen das zu untersuchende Material sich mit dem Tiegel umsetzt. Bei vorliegenden Versuchen wird das SiC des Tiegelmaterials bei den hohen Versuchstemperaturen verdampft oder zumindest zersetzt.

Die Kurven wurden nach 2 Methoden ausgewertet; die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 eingetragen. Es stehen in der Spalte 4 und 5 die Werte T_1 bzw. $1/T_1 \cdot 10^{-6}$, die nach den bisher mit Erfolg angewandten Regeln ermittelt wurden. In Spalte 6 und 7 sind die Werte T_2 bzw. $1/T_2 \cdot 10^{-6}$ angeführt, die auf Grund einer Kurveneigentümlichkeit, der von Brüll erwähnten „Nase“ [1]), festgestellt wurden, wobei immer der Punkt, an dem die Unstimmigkeit der Geschwindigkeit–Zeit-Kurve begann, als Siedepunkt angenommen wurde.

[1]) W. Brüll, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft in Göttingen, 10. Dezember 1932.

Im Diagramm zusammengestellt lassen sich die auf Wandstärke 0 mm extrapolierten Punkte im wesentlichen zu 2 Kurvenzügen für T_1 und für T_2 ordnen, die sich im Punkte: $1/T = 388{,}5 \cdot 10^{-6}$, $\log p = 2{,}88$ schneiden. Von allen in dieser Versuchsreihe ermittelten Punkten hat der Schnittpunkt die größte Wahrscheinlichkeit, den richtigen Wert zu erfassen, da 2 Extrapolationsverfahren ihn angeben. Wir haben ihn deshalb zur weiteren Berechnung der Versuchsergebnisse benutzt. Mußten wir auf mehrere Punkte zurückgreifen, benutzten wir die Werte T_1.

Das Ergebnis der Versuche ist in folgender Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 2

Resultate aus den Versuchen mit Si

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr. d. Versuche	Druck p mm	$\log p$	T_1 ^{0}abs.	$1/T_1 \cdot 10^{-6}$	T_2 ^{0}abs.	$1/T_2 \cdot 10^{-6}$	Wandstärke mm	Tiegelform
4	19,2	1,283	2247	439,7	—	—	0,7	Zylindertiegel
5	20,5	1,311	2269	440,7	—	—	0,7	„
2	26,4	1,42	2284	437,8	—	—	0,7	„
217	27,0	1,43	2279	438,8	2158	464,4	1	Doppelkegeltiegel
216	29,7	1,47	2312	432,5	2153	464,5	2	
214	32,5	1,51	2307	433,5	2181	458	1	„
215	35,1	1,54	2319	431,2	2134	468,5	2	„
berechnet		1,51	2300	434,8	—	—	0	„
207	68,1	1,83	2369	422,1	2287	437,5	1	„
berechnet		1,83	2359	423,9	2278	439,4	0	„
206	71,7	1,855	2376	420,9	2297	435,8	1	„
berechnet		1,855	2366	422,7	2288	437,5	0	„
203	145,2	2,162	2449	408,3	2358	424	2	„
204	146,2	2,165	2436	410,5	2373	422	1	„
berechnet		2,164	2423	412,6	—	—	0	„
205	148,9	2,173	2440	409,8	2399	417	1	„
berechnet		2,173	2427	412,0	—	—	0	„
211	750,1	2,875	2593	385,6	2568	389,5	1	„
213	752,1	2,876	2594	385,5	2531	395,8	1	„
212	752,8	2,877	2615	382,4	2605	384	2	„
berechnet		2,876	2572	388,8	2495	—	0	„

Die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt berechneten wir nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung zu 102,4 Cal. Die Doppelintegrale wurden graphisch ausgewertet, I, die chemische Konstante, wurde nach der Formel von Sackur-Tetrode-Schottky[1]) zu 1,50 berechnet. Bei diesen Berechnungen nahmen wir an, daß Si im Dampfzustand einatomig ist und stützten uns dabei auf Ergeb-

[1]) W. Schottky, Phys. Ztschr. 22 (1921), 1; 23 (1922), 9.

nisse spektroskopischer Untersuchungen[1]) und auf die Überlegungen Weissenbergs[2]), die schon Ruff-Konschak erwähnen.

Die Verdampfungswärme am Siedepunkt

$$\lambda_s = A_0 + \int_0^T (C_{p_g} - C_{p_{fl}})\, dT$$

ist 74,80 Cal, die damit errechnete Trouton'sche Konstante 29,1. Die mit der Verdampfungswärme 102,4 Cal nach der vereinfachten Gleichung:

$$\lambda = \frac{\log p_2 - \log p_1}{1/T_1 - 1/T_2} \cdot 4{,}573$$

berechnete Kurve für $\lambda =$ konstant liegt zwischen den Kurven T_1 und T_2; diese beiden Kurven kreisen also die richtigen Werte ein.

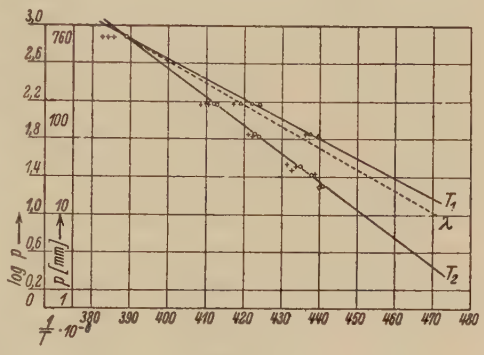


Fig. 1
○ Werte für T_1 bei 0 mm Wandstärke
△ Werte für T_2 bei 0 mm Wandstärke

Trotz unserer Bemühungen um eine Sicherstellung der Dampfdruckkurve des Si und seiner Verdampfungswärme glauben wir, dem endgültigen Wert nur näher gekommen zu sein.

Teil II

Partialdruck des Si über SiC, berechnet

Der Weg zur Ermittlung der Bildungswärme des SiC_f aus Si_f und C_f folgt den Gleichungen:

1. $SiC_f \longrightarrow Si_g + C_f +$ Wärmetönung W_0.
2. $Si_f \longrightarrow Si_g +$ Verdampfungswärme A_0.
3. $SiC_f \longrightarrow Si_f + C_f +$ Wärmetönung $W = 1.—2. = W_0 - A_0$.

Die Wärmetönung von 2. ist nach Teil 1 bekannt, die von 1. kann nach der Nernst'schen Gleichung berechnet werden, sobald $\log p_{Si}$, der Partialdruck des Si, der bei höherer Temperatur durch Dissoziation des SiC entsteht, bekannt ist. Andererseits kann man aber auch den Partialdruck berechnen, wenn man mit den Wärmetönungen aus 2. und 3. W_0 in 1. ermittelt. Die Güte der Übereinstimmung des Wertes für $p_{Si\ partial}$, der so berechnet wurde, mit dem aus den Experi-

[1]) In Kayser, Handbuch der Spektroskopie 6 (1912), zusammengestellt.
[2]) Weissenberg, Z. Elektrochem. 31 (1925), 532.

menten erhaltenen, läßt Schlüsse zu über die Berechtigung mancher Annahmen des Berechnungsganges.

Die Wärmetönung der 3. obenerwähnten Reaktion beträgt für 293° abs. 26,49 Cal. Daraus folgt W_0, die Wärmetönung der Reaktion 1. = 128,9 Cal. Die Kenntnis dieses Wertes gestattet die Berechnung des Partialdruckes des Si über SiC nach der NERNST'schen Gleichung, deren Doppelintegrale unter Benutzung von $\beta\nu$-Werten ausgewertet wurden. Eine Korrektur der C_v-Werte, die sich aus der Anwendung der DEBYE-Funktionen ergeben, zu den C_p-Werten, die in die Gleichung eingehen, haben wir nicht eingerechnet. Zur Bestimmung des Korrektionsgliedes $C_p - C_v$ fehlen zuverlässige Werte für Graphit. Wir berechneten beide Integrale für C_v, annehmend, daß die Korrektionsglieder für C und für SiC ungefähr gleich groß sind. Nun geht das Glied für C additiv, das für SiC subtraktiv in die Gleichung ein, die durch Fortlassung der Korrektionsglieder auftretende Ungenauigkeit dürfte verhältnismäßig klein sein.

Für die einzelnen Temperaturen ergeben sich folgende Resultate:

T	Doppelintegrale		$\log p_{Si_{mm}}$	$p_{Si_{mm}}$
	für C	für SiC		
2900	1,509	3,548	1,25	17,8
2700	1,436	3,392	0,58	3,8
2600	1,399	3,315	0,17	1,48
2500	1,359	3,228	0,74 — 1	0,55

Die Kurve dieser Werte $\log p_{Si}$ ist in Fig. 2 mit dem Index c versehen und gestrichelt gezeichnet.

Teil III

Dampfdruck über SiC_f und Reaktionswärme zwischen $Si_f + C_f = SiC_f$

Im Anschluß an die Neubestimmung der Dampfdrucke des Si, die am Anfang dieser Arbeit erwähnt ist, unternahmen wir auch eine Neubestimmung der Dampfdrucke über SiC unter Berücksichtigung des Obenerwähnten. Als Versuchssubstanz diente das schon bei den Verbrennungsversuchen verwendete und auch dort beschriebene Material. Wir bedienten uns bei den Messungen mit SiC sowohl der Zylinder- wie auch der Doppelkegeltiegel, konnten aber keine wesentlichen Temperaturunterschiede der Versuchsergebnisse feststellen. Es bestätigte sich die Annahme, daß bei pulverförmigen Substanzen mit geringer Wärmeleitfähigkeit die Temperatur des Tiegelbodens als des kältesten Teiles des Tiegels die thermischen Vorgänge in seinem Innern nicht beeinflußt, wie es bei Schmelzen der Fall ist.

Tabelle 3

Resultate aus den Versuchen mit SiC

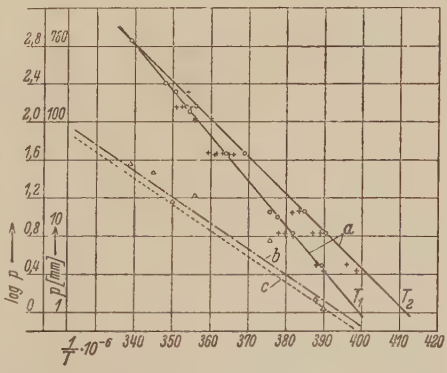
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr. d. Versuches	Druck p mm	$\log p$	T_1 ^{0}abs.	$1/T_1 \cdot 10^{-6}$	T_2 ^{0}abs.	$1/T_2 \cdot 10^{-6}$	Wandstärke mm	Tiegelform
17	2,7	0,431	2562	389,9	2513	398,5	0,5	Zylinder
19	3,1	0,491	2578	387,9	2523	396,1	1	„
18	3,1	0,491	2573	388,6	—	—	0,5	„
berechnet			2568	389,4	—	—	0	„
10	5,3	0,742	2608	383,4	2563	390,1	1	„
7	6,3	0,799	2620	381,7	—	—	1	„
108	6,9	0,83	2634	379,6	2575	389,0	1	Kegel
109	6,9	0,83	2647	377,8	2587	386,8	2	„
berechnet		—	2621	381,7	2563	390,4	0	Zylinder
6	10	1,0	2648	377,7	2601	385	1	„
5	11,3	1.053	2662	375,6	2623	381,5	1	„
8	11,6	1,064	2662	375,6	2612	383,3	0,5	„
berechnet		—	—	—	2601	384,8	0	„
103	45,4	1,657	2771	361,0	2743	364,7	1,5	Kegel
101	46,3	1,665	2766	361,7	2738	366	1	„
102	46,7	1,67	2781	359,3	2758	363	2	„
berechnet		—	2746	364,2	—	369	0	„
13	105,7	2,024	2809	355,8	—	—	1	Zylinder
14	111,8	2,04	2809	355,8	2773	360,2	0,5	„
15	130,1	2,114	2819	354,6	—	—	0	„
105	146,4	2,166	2856	350,9	2821	354,7	2	Kegel
104	149,9	2,167	2838	352,4	2818	355,5	1	„
berechnet		—	2825	353,9	—	356,2	0	„
22	210,1	2,322	2850	350,9	2823	354,3	0,5	Zylinder
24	255	2,407	2872	348,2	—	—	0,5	„
26	760	2,88	2948	339,2	—	—	0,5	„
27	760	2,88	2951	338,9	—	—	1	„
berechnet		—	2945	339,4	—	—	0	„

Fig. 2

a ○/○ ○ Kurve für Gesamtdruck ○ Werte bei 0 mm Wandstärke

b △/△ . △ Kurve für Partialdruck des Si über SiC, aus Versuchen ermittelt △ Werte bei 0 mm Wandstärke

— — — — Kurve für Partialdruck des Si, berechnet



Die Versuchskurven wurden wie bei den Versuchen mit Si beschrieben ausgewertet und ebenso in Tabelle 3 und Fig. 2 zusammengestellt und aufgezeichnet. Dabei fügen sich die im Doppelkegeltiegel

festgestellten Werte gut zu den anderen. Wie beim Si, so sind auch hier die Punkte durch 2 Kurven zu vereinen, die sich im Punkte: $1/T = 338{,}6 \cdot 10^{-6}$, $\log p = 2{,}86$ schneiden. Die Versuche wurden in einer Ofenatmosphäre von Argon ausgeführt, das über Calcium gereinigt war.

Im Rückstand verblieb neben SiC Graphit, woraus zu erkennen ist, daß eine Dissoziation des SiC stattfindet. Wie bei der Arbeit von Ruff-Konschak[1]) beschrieben, wurden die Rückstände auch bei dieser Arbeit untersucht und aus den Resultaten durch Vergleich mit der eingewogenen SiC-Menge auf die Anteile dissoziiert und undissoziiert verdampften Siliciumcarbides geschlossen.

Die Analysenergebnisse des Tiegelrückstandes sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

T^0 abs.	$1/T \cdot 10^{-6}$	p_{gesamt} mm	Zusammensetzung des Dampfes		$p_{\text{Si part.}}$ mm	$\log p_{\text{Si part.}}$
			% SiC	% Si		
2565	389,9	2,76	60,6	39,4	1,087	0,036
2578	387,9	3,43	60,2	39,8	1,363	0,135
2662	375,6	13,65	59,0	41,0	5,6	0,748
2809	355,9	119,7	85,8	14,2	17	1,23
2860	350,0	230,2	93,7	6,3	14,6	1,16
2900	345,0	403,0	92,8	7,2	29	1,462
2951	338,9	760,0	95,3	4,7	35,7	1,553

Mit steigender Temperatur nimmt in der Summe der verdampfenden Produkte der Anteil undissoziierten Siliciumcarbides zu, der des dissoziierten ab.

Die Kenntnis der Partialdrucke ermöglicht die Berechnung der Wärmetönung der Reaktion: $SiC_f \longrightarrow Si_g + C_f$. Sie ist nur für den Punkt $p = 760$ mm durchgeführt, da an diesem, dem Schnittpunkt der Kurven a in Fig. 2, die Wahrscheinlichkeit, daß die richtigen Werte erfaßt wurden, doppelt so groß ist wie bei den anderen Punkten. Die Wärmetönung beträgt 127,3 Cal. Die Bildungswärme des SiC_f erhielten wir daraus durch Abzug der Verdampfungswärme des Si und erhielten 24,9 Cal.

Die Werte für die Bildungswärme des SiC stimmen gut überein mit dem Ergebnis der Ruff-Konschak'schen Versuche. Es ist zur Zeit nicht möglich, die Ausgangszahlen genauer zu ermitteln, als hier geschehen ist, und an Stelle der gradlinigen Extrapolation für logarithmische Dampfdruckkurven eine exaktere zu setzen. Hier ist es

[1]) O. Ruff und M. Konschak, Z. Elektrochem. 32 (1926), 517.

um so weniger nötig, als eine genauere Zeichnung der Dampfdruckkurven die Verdampfungswärme des Si und des SiC in ziemlich gleicher Weise verändern würde. Das Endergebnis kann von dem hier gefundenen nur wenig abweichen.

Die neuen Resultate machen keinerlei Änderung an den Ausführungen von Ruff-Konschak zum Carborundumprozeß der Technik nötig. Für die in neuerer Zeit unternommenen Versuche, durch Preßsintern von SiC-Pulver Hartkörper herzustellen, sind die Versuche insofern wichtig, als sie eine Temperaturgrenze zeigen, die nicht überschritten werden darf, wenn nicht freier Kohlenstoff neben SiC im Endprodukt erscheinen soll, die aber sicher überschritten werden werden muß, wenn man das schlechte Bindevermögen des SiC im Preßkörper dadurch verbessern will, daß man durch Zumischen von Metall oder Oxyd und Carburierung dieses beim Sinterprozeß einen Zwischenkörper erzeugt, der das Hauptmaterial fest verbindet.

Im Gegensatz zu dem von Ruff-Konschak[1]) und dem von uns gefundenen Wert steht der von Brunner[2]) ermittelte. Dieser Autor glaubt mit einem wesentlich höheren Wert — 36,4—39 Cal — dem richtigen nahegekommen zu sein. Nun hat er, bei tiefer Temperatur gemessen, sich bei seinen Messungen der statischen Methode bedient, die Druckänderungen für die Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur herangezogen und auf höhere Temperaturen extrapoliert. Die wahrscheinliche Fehlermöglichkeit dieser doppelten Extrapolation ist natürlich groß, auch sind bei ihm Fehler der Temperaturmessung, die durch die Apparatur gegeben sind, nicht ausgeschlossen. Wir machten z. B. häufig die Beobachtung, daß auch bei neuen Kohlerohren die Temperatur nur über eine kurze Strecke konstant ist, nicht aber über eine derartig lange, wie Brunner sie legt zwischen die Stelle, an der er die Temperatur mißt, und die, an der sich die Reaktionsmasse befindet. Auch bei Auftreten von CO-Gas in der Ofenatmosphäre sind für die Reaktionen immer die Partialdrucke der dissoziierenden Bestandteile maßgebend, nicht die CO-Drucke allein.

Überblickt man die Berechnungen, so muß man feststellen, daß Extrapolationen, wie sie hier ausgeführt sind, durchaus gerechtfertigt zu sein scheinen, will man mit Hilfe des Nernst'schen Wärmesatzes Vorgänge bei hohen Temperaturen erfassen, zu denen man die Ausgangswerte bei den Temperaturen selbst messen kann.

[1]) O. Ruff und M. Konschak, Z. Elektrochem. **32** (1926), 517.

[2]) R. Brunner, Z. Elektrochem. **38** (1932), 55.

Zusammenfassung

Die Bildungswärme von SiC wird nach dem von MIXTER angegebenen Verfahren neu bestimmt und zu 26,7 ± 2,1 Cal gefunden. Die Dampfdruckkurve des Si wird neu bestimmt und aus ihr die Verdampfungswärme abgeleitet und zu 102,4 Cal gefunden. Der Partialdruck des Si_g über SiC_f wird berechnet. Mit der NERNST'schen Gleichung wird die Wärmetönung: $SiC_f \longrightarrow Si_g + C_f + W_0$ Cal errechnet und durch Verringerung um die Verdampfungswärme von Si die Bildungswärme von SiC aus den festen Komponenten sichergestellt. Sie ist: 24,9 Cal.

Die Fehlermöglichkeiten einer Arbeit über das gleiche Thema werden erörtert.

Inhaltsangabe

Seite

Bildungswärme des Siliciumcarbides . . . 1—5
Kalorimetrische Messung

Dissoziation des Siliciumcarbides

Teil I: Dampfdruck des Si . . . . . 6—11
Neuerungen an der Apparatur
Unterschied zwischen gemessener und schwarzer Temperatur
Zusammenstellung der Versuchsdaten
Berechnung der chemischen Konstanten für Si und Berechnung der Verdampfungswärme

Teil II: Partialdruck des Si über SiC, berechnet . . . 11—12

Teil III: Gasdruck über SiC_f und Reaktionswärme zwischen $Si_f + C_f$. . . . . 12—15
Zusammenstellung der Versuchsdaten

Zusammenfassung 16

Lebenslauf

Ich bin am 14. Mai 1902 als Sohn des damaligen Regierungszivilsupernumerars Paul August Grieger zu Schildberg, Provinz Posen geboren, besuchte in Magdeburg die gymnasiale Vorschule und in Breslau die humanistische Abteilung des Elisabeth-Gymnasiums, und bestand an dieser Anstalt im Februar 1923 das Abiturium. Nach kurzer praktischer Tätigkeit begann ich an der Technischen Hochschule zu Breslau Hüttenkunde zu studieren. Ende Wintersemester 1930 bestand ich mein Diplom-Hauptexamen. Ab 1. Dezember 1929 hatte ich eine Stelle bei der Kunstziehsteinfabrik Diener, Breslau-Kleintschansch inne, nach Erledigung dieser nahm ich Ende März 1931 die Arbeit am Anorg.-chem. Institut der Technischen Hochschule wieder auf und war ab 1. November 1931 mit Anfertigung dieser Arbeit beschäftigt.